

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-100372

[ST.10/C]:

[JP 2002-100372]

REC'D 20 JUN 2003

WIPO PCT

出 願 人

Applicant(s):

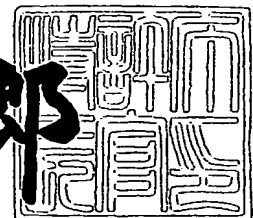
新日本製鐵株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

官
Comptroller,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041421

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023488

【提出日】 平成14年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/117
B22D 11/06

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術
 開発本部内

 【氏名】 野瀬 哲郎

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県光市大字島田 3 4 3 4 番地 新日本製鐵株式会社
 光製鐵所内

 【氏名】 竹内 友英

【特許出願人】

 【識別番号】 000006655

 【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113918

 【弁理士】

【氏名又は名称】 亀松 宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018106

【ブループの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰に用いるセラミックスプレートであって、該セラミックスプレートの構成相が、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、及び、BN相5～50体積%であることを特徴とする双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート。

【請求項2】 双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰に用いるセラミックスプレートであって、該セラミックスプレートの構成相が、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、BN相5～50体積%、及び、非晶質相0超～20体積%であることを特徴とする双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート。

【請求項3】 前記REAG相が、YAG相、ErAG相、YbAG相、DyAG相から選ばれる少なくとも一種の希土類アルミニウムガーネット相からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート。

【請求項4】 前記Sialon相が、化学式 $Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$ におけるZの範囲が0.05～1.9であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート。

【請求項5】 前記セラミックスプレートの相対密度が80%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰セラミックスプレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、軸が平行で互いに逆方向に回転する一対の冷却ドラムの周面に凝固シェルを生成しつつ、ステンレス、鋼などの鑄片を連続鑄造する双ドラム式薄板連続鑄造装置において、該冷却ドラムを両側から挟み湯溜り部を構成するサイド堰用のセラミックスプレートに関する。

【0002】

【従来の技術】

双ドラム式薄板連続鑄造装置において、冷却ドラムを両側から挟み湯溜り部を構成するサイド堰には、ステンレス、鋼などに対して高い耐食性、ドラムとの摺動に対して高い耐摩耗性、注湯時の熱衝撃に対する高い耐熱衝撃性、及び、地金の付着を抑制するための低い熱伝導性が望まれる。

【0003】

従来、摺動部のサイド堰材料には、 Al_2O_3+C 系、 Si_3N_4 系、BN系、Sialon系、AlN系、 TiB_2 系、TiN系、及び、これらを組合せた Si_3N_4+BN 系、 $Si_3N_4+AlN+BN$ 系、Sialon+BN系、Sialon+AlN+BN系、Sialon+ TiB_2+BN 系、Sialon+TiN+BN系、などが用いられてきたが、いずれもサイド堰として高寿命といえるものではなかった。

【0004】

一般に、 Al_2O_3+C 系は、溶湯に対し高い耐食性と耐熱衝撃性を示すが、ドラムとの摺動面が荒れ易く、溶湯シール性に劣る問題があった。また、 Si_3N_4 系、Sialon系、AlN系、 TiB_2 系、TiN系は、溶湯浸透には高い抵抗を示すが、耐食性に劣る問題があった。また、耐熱衝撃性に劣るため、単身では急速加熱、急速冷却で割れやすい。

【0005】

一方、BN系は、耐熱衝撃性に優れるものの、柔らかいために耐摩耗性に劣り、また、素材の高熱伝導性により、地金がプレートに付着しやすく、安定的な連続鑄造を妨げる等の問題があった。

【0006】

Si_3N_4 系、Sialon系、AlN系、 TiB_2 系、TiN系にBN系を組合せた場合では、それぞれ単独な場合に比べて、耐熱衝撃性、耐摩耗性の改善がみられる場合があるが、耐食性に劣る問題点は残っていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、従来の各種セラミックス材では、高い耐食性、高い耐摩耗性、

高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率をいずれも満足するに至っていないため、構造部材としての信頼性に欠ける問題点があった。

【0008】

本発明の目的は、高い耐食性、高い耐摩耗性、高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率のいずれをも満足する双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートは、その構成相が、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、及び、BN相5～50体積%、又は、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、BN相5～50体積%、及び、非晶質相0超～20体積%である。

【0010】

好ましくは、REAG相としては、YAG相、ErAG相、YbAG相、DyAG相から選ばれる少なくとも一種の希土類アルミニウムガーネット相からなり、また、Sialon相が、化学式 $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ におけるZの範囲0.05～1.9からなることを特徴とし、さらに好ましくは、相対密度が80%以上であることを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明者は、種々の研究の結果、REAG相+Sialon相+BN相（+非晶質相）からなるセラミックスプレートで、それぞれの相の比率を所定の範囲で制御することにより、高い耐食性、高い耐摩耗性、高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率のいずれをも満足するセラミックスプレートを提供できることを見出した。

【0012】

ここで、REAG相とは、希土類酸化物 RE_2O_3 と酸化アルミニウム Al_2O_3 とが $3\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ の比で化合した高融点化合物である。本発明におけるREAG相としては、YAG相、ErAG相、YbAG相、DyAG相から選ばれる少なくとも一種の希土類アルミニウムガーネット相であり、複数の希土類

アルミニウムガーネット相が任意の割合で組み合わせさってもかまわない。

【0013】

なお、それぞれ、YAG相は $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、ErAG相は $3Er_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、YbAG相は $3Yb_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、DyAG相は $3Dy_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ である。

【0014】

本発明の過程で、REAG相は、ステンレス、鋼の溶湯との接触において極めて安定で、接触界面においても反応生成物を作りにくいことを見出した。

【0015】

この高い耐食性の原因は、希土類酸化物がセラミックス中に単独で存在する場合には、溶湯中の Fe_2O_3 と反応し、 $3RE_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ の希土類鉄ガーネットを形成しつつ、侵食が進行するのに対し、予め希土類酸化物を安定なREAG相として形成しておくことにより、 Fe_2O_3 との反応を抑制することに起因すると推察される。

【0016】

本発明では、セラミックスプレートの構成相は、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、BN相5～50体積%、非晶質相0～20体積%の範囲からなるが、REAG相が10体積%未満では、十分な耐食性が得られない。

【0017】

Sialon相は、5体積%未満では、高温での強度特性が低く、かつ、高い耐熱衝撃性が得られず、50体積%を超えると高い耐食性が得られない。さらに、本発明におけるSialon相は、化学式 $Si_{6-Z}Al_ZO_7N_{8-Z}$ におけるZの範囲が0.05～1.9であることが好ましいが、Zが0.05より小さいと高い耐食性が得られない恐れがあり、また、Zが1.9を超えると十分な耐熱衝撃性が得られない恐れがある。より好ましくは、Zが0.1～1.5の範囲である。

【0018】

BN相は、耐熱衝撃性の確保の観点から添加することが好ましく、5体積%未満では十分に耐熱衝撃性を確保できないことから、5体積%以上添加することが

望ましい。しかし、50体積%を超えると、著しい硬度の低下を招き耐磨耗性が低下するとともに、熱伝導率が高くなり、地金の付着が見られるようになる。

【0019】

従って、BN相は、5～50体積%、さらに望ましくは、15～40体積%の範囲で添加することが好ましい。BN相の結晶構造の形態としては、高い耐磨耗性を得るためには、六方晶型のh-BN相を用いることが好ましいが、乱相構造型のt-BN相を用いてもかまわない。

【0020】

非晶質相は、基本的に含まれなくてもよいが、20体積%を超えると耐食性及び高温強度が低下する場合があります、0超～20体積%の範囲であることが好ましい。また、非晶質相の構成元素としては、希土類元素、アルミニウム、珪素、酸素、窒素からなることが好ましいが、不可避的不純物が若干量含まれてもかまわない。

【0021】

さらに、本発明からなるセラミックスプレートは、その相対密度が80%以上であることが好ましい。80%未満では、十分な耐磨耗性と耐食性が得られない。より好ましくは90%以上である。

【0022】

本発明のセラミックスプレート中のREAG相は、所定の体積比となるように調製された化合物の混合粉からなる成形体を焼結過程で反応させ、合成することが可能である。また、成形・焼結の前に、あらかじめ粉末の状態では混合・仮焼・粉碎処理、もしくは、混合粉末の電融処理などによりREAG相粉末を合成しておいても構わない。

【0023】

用いる原料としては、例えば、 Y_2O_3 粉末、 Er_2O_3 粉末、 Yb_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、 Si_3N_4 粉末、BN粉末などが利用可能である。用いる各々の原料粉末の粒径は0.2～5 μm 程度が焼結性の観点から好ましい。

【0024】

成形法としては、金型一軸プレス法、CIP法、鋳込成形法、射出成形法の何

れを用いてもかまわない。

【0025】

焼結法としては、常圧焼結法、ガス圧焼結法、ホットプレス法、HIP法の何れを用いてもかまわない。焼結中の原料粉末の酸化を抑制するため、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス中で焼成することが好ましい。焼結温度が1650℃～1800℃の範囲であると所期の物性が得られやすい。

【0026】

本発明により得られるセラミックスプレートは、その構成相が、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、BN相5～50体積%、非晶質相0～20体積%であり、REAG相としては、YAG相、ErAG相、YbAG相、DyAG相から選ばれる少なくとも一種の希土類アルミニウムガーネット相からなることを特徴とし、また、Sialon相が、化学式 $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ におけるZの範囲0.05～1.9からなることを特徴とし、さらに好ましくは相対密度が80%以上であるが、これらの組み合わせの結果として、双ドラム式連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートとして使用する際に、高い耐食性、高い耐摩耗性、高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率を有する熱的機械的化学的安定性に優れるセラミックスプレートを得るという本課題を解決することができた。

【0027】

【実施例】

（実施例）

本発明によるセラミックスプレート及び比較例の構成相、各種物性値、そして鑄造結果を、表1及び表2に示す。

【0028】

セラミックスプレートは、 Y_2O_3 粉末、 Er_2O_3 粉末、 Yb_2O_3 粉末、 Dy_2O_3 粉末、 Al_2O_3 粉末、 Si_3N_4 粉末、BN粉末からなる原料を所定量混合し、140MPaの圧力でCIP成形の後、窒素ガス中1750℃×4hrの条件で焼結され、厚さ20mmの板状体として得られた。得られた板状体から所定の形状のセラミックスプレートを加工してサイド堰部材として用いた。

【0029】

得られた板状体については、予めX線回折により結晶構造の同定を行い、結晶相を調べた。構成相の体積割合は透過型電子顕微鏡で組織観察し、各々の相の面積率で決定した。

【0030】

相対密度は、アルキメデス法および鏡面研磨面の光学顕微鏡による気孔率の測定から求めた。

【0031】

また、耐食性の試験は、Arガス中にて1550℃のSUS304ステンレス溶鋼中に試験片を浸漬し、浸食速度を測定した。耐摩耗性は、950℃の熱間でテストドラムを押付け圧4.5kg/cm²にて摺動させ、比摩耗量を測定した。耐熱衝撃性は、所定の温度に保持した試験片を急激に水中に投下し、強度低下が起こらない上限の保持温度で表す水中急冷温度差ΔTを測定した。さらに、熱伝導率はレーザーフラッシュ法にて800℃での熱伝導率を測定した。

【0032】

図1は、双ドラム式薄板連続铸造機を説明する斜視図である。基本的に、1対の冷却ドラム1a、1b（例えば、銅合金）とサイド堰2a、2bとからなり、冷却ドラム間の湯溜まり部の熔融金属3を回転する冷却ドラム1a、1bで冷却固化し、広幅薄肉铸件4を連続的に得るものである。

【0033】

サイド堰2a、2bは、溶湯を冷却ドラム端部から漏らさないように、油圧式アクチュエーターからなる押圧機構により両側から冷却ドラムの端面に押し付けて使用する。

【0034】

図2は、サイド堰全体5を示す図である。各サイド堰の枠体を形成するサイド堰ケース6（例えば、SS400製）には、不定形耐火物（例えば、フューズドSiO₂質）からなる断熱材7がそれぞれ収容されており、その不定形耐火物7にはベース部材8（例えば、高アルミナ質のレンガ）が植設されている。ベース部材8の冷却ドラムの周縁部（フランジ部）と対面する部位には、複数のセラミックスプレート9（図では17枚）が接着されている。

【0035】

鑄造試験では、図1及び図2に示す、双ドラム式薄板連続鑄造機及びサイド堰を用い、SUS304ステンレス鋼の鑄造を行い、溶湯温度1550℃、サイド堰の水冷ドラム摺動面への押圧面圧0.2MPa、水冷ドラム摺動面に対するセラミックスプレートの摺動速度1m/sの条件にて、幅1330mm、厚さ4mmの広幅薄肉鑄片を2時間連続鑄造した。なお、鑄造に先立ちサイド堰枠体内に内臓のSiCヒーター（図示略）により予熱処理を施してから鑄造を開始した。

【0036】

なお、比較例として、BN相50体積%+AlN相50体積%からなるセラミックスプレート、BN相20体積%+Si₃N₄相80体積%からなるセラミックスプレートも用いた。これらのセラミックスプレートについての物性および鑄造試験結果を表1及び表2に示す。

【0037】

本発明の実施例では、結晶相としてREAG相、Sialon相（Z=0.05～1.9の範囲以内）およびBN相が存在し、かつ、比較例に比べて耐溶鋼侵食速度が0.2mm/hr以下と小さく、摺動試験の比摩耗量が2.5μm/mと少なく、水中急冷温度差が450℃以上と大きく、さらに、熱伝導率が9W/(m・K)以下と小さいことがわかる。

【0038】

また、本発明の実施例では、鑄造試験においても、2時間にわたって溶湯漏れの発生はなく、形状の良好な鑄片を安定的に鑄造することができた。これに対して、比較例のセラミックスプレートを用いた鑄造試験では、冷却ドラムの両端部とサイド堰との摺動面から溶鋼が漏れ出すことが多く、サイド堰が短時間でその機能を失い、鑄造の続行が不可能になった。

【0039】

【表 1】

表1

		実施例				
		1	2	3	4	5
YAG相	体積%	29	—	—	25 ^{*1}	27 ^{*2}
ErAG相	体積%	—	46	—	—	—
YbAG相	体積%	—	—	33	—	20 ^{*2}
DyAG相	体積%	—	—	—	10 ^{*1}	—
Sialon相	体積% (Z値)	31 (1.3)	29 (0.1)	45 (0.5)	30 (0.8)	20 (0.3)
Si ₃ N ₄ 相	体積%	—	—	—	—	—
AlN相	体積%	—	—	—	—	—
BN相	体積%	30	22	15	35	28
非晶質相	体積%	10	3	7	—	5
相対密度	%	95	94	97	91	95
溶鋼侵食	mm/hr	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0
比摩耗量	μm/m	2.1	1.5	2.5	1.8	1.9
耐熱衝撃性ΔT	℃	500	450	500	450	500
熱伝導率	W/(m・K)	9.0	7.0	8.0	6.5	6.0
鑄造試験		2時間 完鑄	2時間 完鑄	2時間 完鑄	2時間 完鑄	2時間 完鑄

注) *1および*2はREAG固溶体形成。体積%は原料比から計算。

【0040】

【表 2】

表2

		比較例				
		6	7	8	9	10
YAG相	体積%	10	18	80	—	—
ErAG相	体積%	—	—	—	—	—
YbAG相	体積%	—	—	—	—	—
DyAG相	体積%	—	—	—	—	—
Sialon相	体積% (Z値)	55 (2.0)	21 (0.02)	—	—	—
Si ₃ N ₄ 相	体積%	—	—	—	—	75
AlN相	体積%	—	—	—	50	—
BN相	体積%	10	54	20	50	20
非晶質相	体積%	25	7	—	—	5
相対密度	%	90	86	94	78	76
溶鋼侵食	mm/hr	1.5	2.5	0.4	2.8	3.6
比摩耗量	μm/m	0.5	12	0.8	6.1	3.1
耐熱衝撃性 ΔT	℃	300	400	200	350	400
熱伝導率	W/(m・K)	12	11	4.5	14	6.0
鑄造試験		0.5時間 湯漏れ	1時間 湯漏れ	0.5時間 湯漏れ	0.3時間 湯漏れ	1.5時間 湯漏れ

【0041】

【発明の効果】

本発明により、高い耐食性、高い耐摩耗性、高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率のいずれをも満足する双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートを提供することが可能となり、その工業的有用性は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

双ドラム式連続鑄造機の斜視図である。

【図 2】

サイド堰の正面図である。

【符号の説明】

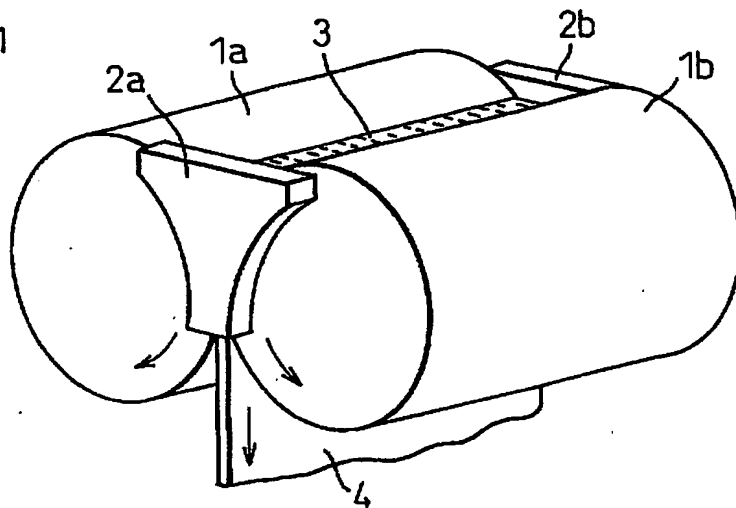
- 1 a、1 b…冷却ドラム
- 2 a、2 b…サイド堰
- 3…溶融金属（溶湯）
- 4…金属薄帯（鑄片）
- 5…サイド堰
- 6…サイド堰ケース
- 7…不定形耐火物
- 8…ベース部材
- 9…本発明のセラミックスプレート

【書類名】

図面

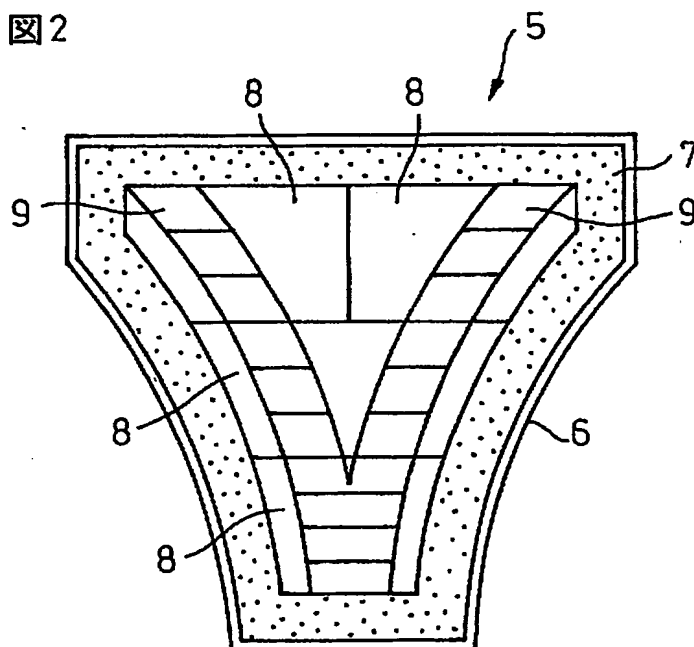
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い耐食性、高い耐摩耗性、高い耐熱衝撃性、低い熱伝導率のいずれをも満足する双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートを提供する。

【解決手段】 本発明の双ドラム式薄板連続鑄造用サイド堰のセラミックスプレートは、その構成相が、REAG相10～90体積%、Sialon相5～50体積%、BN相5～50体積%、非晶質相0～20体積%であり、REAG相としては、YAG相、ErAG相、YbAG相、DyAG相から選ばれる少なくとも一種の希土類アルミニウムガーネット相からなり、またSialon相が、化学式 $Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$ におけるZの範囲0.05～1.9からなることを特徴とし、さらに好ましくは相対密度が80%以上であることを特徴とする。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社